

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-295727

(43)公開日 平成8年(1996)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/08	N L X		C 0 8 G 63/08	N L X
63/66	N N G		63/66	N N G

審査請求 未請求 請求項の数22 OL (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平7-103719

(22)出願日 平成7年(1995)4月27日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 今村 彰志

千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-202

(72)発明者 高橋 暁雄

千葉県佐倉市大崎台1-27-1-B-313

(72)発明者 有賀 利郎

千葉県佐倉市大崎台3-5-1-1-204

(72)発明者 松木 桂子

千葉県佐倉市大崎台1-3-4-303

(72)発明者 上倉 正雄

千葉県佐倉市大蛇町677-43

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 乳酸系ポリエーテルポリエステル製造方法

(57)【要約】

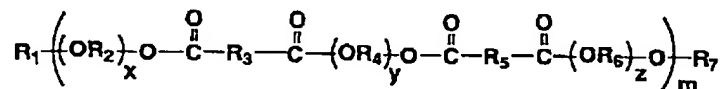
\*一般式1

【構成】 一般式1で表わされる繰り返し単位を有する

【化1】

ポリエーテルポリエステル(A)と、

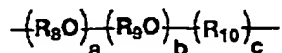
\*



(式中、m、x、y、zは1以上の整数である。R<sub>1</sub>、R<sub>7</sub>は水素又は炭化水素基、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>はメチレン炭素数の合計が2以上の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>はアルキレン基及びまたは一般式2の化学構造を有する。

一般式2

【化2】

(式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はアルキレン基であり、a、

b、cは0又は1以上の整数で、かつ、a+b+cが1以上の整数である。)

ラクタイド(B)とを、重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

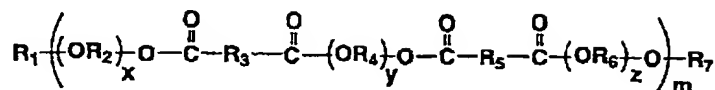
【効果】 本発明は、十分な高分子量、耐熱性、熱安定性を有し、用途に応じた剛性、柔軟性、透明性を有する生分解性の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法をを提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1で表わされる繰返し単位を有するポリエーテルポリエステル(A)と、

## \*一般式1

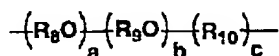
【化1】



(式中、m、x、y、zは1以上の整数である。R<sub>1</sub>、R<sub>7</sub>は水素又は炭化水素基、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>はメチレン炭素数の合計が2以上の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>はアルキレン基及びまたは一般式2の化学構造を有する。

## 一般式2

【化2】



(式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はアルキレン基であり、a、b、cは0又は1以上の整数で、かつ、a+b+cが1以上の整数である。)

ラクタイド(B)とを、重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステル(10)の製造方法。

【請求項2】 ポリエーテルポリエステル(A)が、3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)(D)で高分子量化されたポリエーテルポリエステルであることを特徴とする請求項1に記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項3】 ポリエーテルポリエステル(A)が、ポリエーテルポリエステル中のエーテル基とエステル基のモル比が999/1~200/800であることを特徴とする請求項1又は2に記載の乳酸系ポリエーテルポリエステル(30)の製造方法。

【請求項4】 ポリエーテルポリエステル(A)とラクタイド(B)との重量比が、60/40~5/95であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項5】 ポリエーテルポリオール(E)と、ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、及び/又は3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物(D)とを反応させることにより得られるポリエーテルポリエステル(H)と、ラクタイド(B)とを重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項6】 ポリエーテルポリエステル(H)が、ポリエーテルポリエステル(H)中のエーテル基とエステル基のモル比が999/1~200/800であることを特徴とする請求項5に記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項7】 ポリエーテルポリエステル(H)とラクタイド(B)との重量比が、60/40~5/95であることを特徴とする請求項5又は6に記載の乳酸系ポリ

エーテルポリエステルの製造方法。

【請求項8】 ポリエーテルポリオール(E)が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコールから選ばれる1種類以上のポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求項5から7のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項9】 ポリオール(F)が、エチレングリコール、プロピレングリコールから選ばれる1種類以上のジオールであることを特徴とする請求項5から7のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項10】 ジカルボン酸(G)が、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びその酸無水物、及びそれらのメチルエステル、エチルエステルから選ばれる1種類以上のジカルボン酸であることを特徴とする請求項5から7のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項11】 ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、及び/又は3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物(D)とから成るポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とをエステル交換反応させることにより得られるポリエーテルポリエステル(I)と、ラクタイド(B)とを重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項12】 ポリエーテルポリエステル(I)が、ポリエーテルポリエステル中のエーテル基とエステル基のモル比が999/1~200/800であることを特徴とする請求項11に記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項13】 ポリエーテルポリエステル(I)とラクタイド(B)との重量比が、60/40~5/95であることを特徴とする請求項11又は12に記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項14】 ポリエーテルポリオール(E)が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコールから選ばれる1種類以上のポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求項11から13のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

3

【請求項15】 ポリオール(F)が、エチレングリコール、プロピレングリコールから選ばれる1種類以上のジオールであることを特徴とする請求項11から13のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステル

の製造方法。  
【請求項16】 ジカルボン酸(G)が、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びその酸無水物、及びそれらのメチルエステル、エチルエステルから選ばれる1種類以上のジカルボン酸であることを特徴とする請求項11

から13のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステル

の製造方法。  
【請求項17】 ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)とを反応させて得られるポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とを反応させて得られるポリエーテルポリエステルに、3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)を反応させることにより得られるポリエーテルポリエステル(J)と、ラクタイド(B)とを重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項18】 ポリエーテルポリエステル(J)が、ポリエーテルポリエステル中のエーテル基とエステル基のモル比が999/1~200/800であることを特徴とする請求項17に記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項19】 ポリエーテルポリエステル(J)とラクタイド(B)との重量比が、60/40~5/95であることを特徴とする請求項17又は18に記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。  
【請求項20】 ポリエーテルポリオール(E)が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコールから選ばれる1種類以上のポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求項17から19のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項21】 ポリオール(F)が、エチレングリコール、プロピレングリコールから選ばれる1種類以上のジオールであることを特徴とする請求項17から19のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【請求項22】 ジカルボン酸(G)が、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びその酸無水物、及びそれらのメチルエステル、エチルエステルから選ばれる1種類以上のジカルボン酸であることを特徴とする請求項17から19のいずれか一つに記載の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

4

【産業上の利用分野】本発明は成形樹脂、シート・フィルム材料、塗料樹脂、インキ樹脂、接着剤樹脂、紙へのラミネーション用樹脂、発泡樹脂材料に有用な、種々の成形加工が可能な、高分子量の乳酸系共重合体の製造方法に関する。

【0002】本発明の製造方法により作られる乳酸系共重合体は、高分子量のラクタイド系ポリエーテルポリエステルであり、生分解性を有し、ブロー成形、押出成形、射出成形、インフレーション成形、積層成形、プレス成形、押出発泡成形等の種々の方法による成形加工が可能で、汎用樹脂用の成形装置を用いて成形できる。

【0003】具体的には、本発明の製造方法により作られる乳酸系共重合体は、上述の種々の用途、例えば、シート用としてはトレイ、カップ、皿、プリスター等に、フィルムとしては、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に、ブロー成形品としては、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等に、衛生用品として、紙おむつ、生理用品、人工腎臓、縫合糸、医療用材等に、

20 【0004】農業資材としては、農業用マルチフィルム、農業の徐放剤シート、防鳥ネット、養生シート、苗木ポット、果実袋等に、漁業資材としては、漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等に、射出成形品としては、ゴルフティー、疑似餌、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペンなどの日用雑貨品及び文房具等に、

【0005】紙へのラミネーションとしては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ、ブリベイドカード、風船、バンティーストッキング、ヘアーキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、ブラ手袋、ヘアーキャップ、ロープ、不織布、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、ホットメルト接着剤、煙草のフィルター、Tシャツ等に有用に用いられる。

【0006】

【従来の技術】近年、環境問題等から、優れた生分解性を有する乳酸系ポリマーを、広く汎用ポリマーとして活用しようとする研究が盛んに行われ、製造方法に関する多くの研究、特許出願がなされている。しかし従来公知の乳酸もしくはラクタイドの重合体であるポリ乳酸、もしくは乳酸と他のモノマーとの共重合体は、成形性、透明性、耐熱性において十分満足な性能を有しているとは言いが、特殊な用途を除いては、汎用樹脂として用いるには問題点があり、これら乳酸系ポリマーの改良が囑望されている。

【0007】特開平1-108226号公報には、ポリ乳酸セグメントとポリプロピレングリコールセグメントからなるブロック共重合体、その製造方法、共重合体フ

50

平1-108226号公報には、乳酸とポリエチレングリコールの共重合体について記載されている。

【0008】しかしながら、これらの方法ではポリオール共重合量を多くしていくと、分子量が極端に低くなる。例えば、特開平1-108226号公報の実施例4では、数平均分子量4,000のポリプロピレングリコール10重量%をラクタイドと共重合した場合、得られる共重合体の数平均分子量は30,000の共重合体しか得られていない。また、これら乳酸とポリオールからなる共重合体は約40℃を越えると強度が無くなり、医療用以外の一般の成形品としては高温での使用に耐えることが難しい。

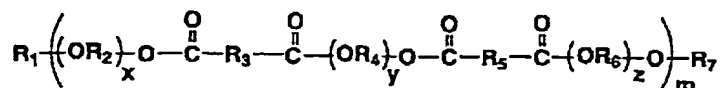
【0009】ラクタイドと脂肪族ポリエステル共重合体としてはε-カプロラク톤をあらかじめ重合してホモポリマーを得て、さらにラクタイドをブロック共重合化する方法が特開昭63-145661号公報に記載されている。

【0010】しかし、ポリε-カプロラク톤にラクタイドをブロック共重合化する方法では、得られた共重合体は白濁不透明化する。これは、共重合体中のポリε-カプロラクトブロックとポリ乳酸ブロックが相容しにくく、ポリε-カプロラクトン鎖の脂肪族系ポリエステルが、一般に持つ高い結晶性を反映して白濁するためと考えられる。また示差熱分析による比較的高いガラス転移点にもかかわらず、室温で柔軟な性質である。

【0011】これら従来の技術をまとめてみると、十分な強度、耐熱性、熱安定性を持たせると、柔軟性、透明性に欠き、また、十分な柔軟性、透明性を持たせると強度、耐熱性、熱安定性に乏しくなるため、未だ、フィルム・シート等の材料樹脂として使用するには十分満足

【0012】これらの物性改善手段として、添加物によるポリマーの可塑化が考えられる。しかしながら、これら可塑化方法による物性の改善も、例えば、可塑化の手段として、残留モノマーであるラクタイドを可塑剤として用いた場合には、耐熱性の低下、ラクタイドの昇華飛散による製造工程での装置への付着汚染問題、製品の貯蔵もしくは使用中に、可塑剤であるラクタイドがポリマー中から漏出、並びに消失による可塑化効果の減少・消失等の問題がある。

【0013】また一般の公知慣用のポリマー用の可塑剤を添加した場合も、可塑化の為に多量の可塑剤添加を必\*



【0019】(式中、m、x、y、zは1以上の整数である。R<sub>1</sub>、R<sub>7</sub>は水素又は炭化水素基、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>はメチレン炭素数の合計が2以上の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>はアルキレン基または一般式2の化学構造を有する。

\*要とし、可塑剤のブリードアウトの問題が不可避であり、貯蔵中での可塑化効果の消失等の問題は解決されておらず、包装材料用ポリマーとして、十分満足できる特性を備えるポリマーは得られていなかった。また高分子量の乳酸系ポリマーを得ることも容易でなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、十分な高分子量、耐熱性、熱安定性を有し、用途に応じた剛性、柔軟性、透明性を有する生分解性の乳酸系ポリエーテルポリエステル製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題の解決するための手段】このような課題を解決すべく、本発明らは鋭意検討の結果、ラクタイドと、種々の構成割合からなるポリエーテルポリオール成分とポリオール成分とジカルボン酸成分からなるポリエーテルポリエステルとを必須の成分として反応させることにより、また、ラクタイドと、種々の構成割合からなるポリエーテルポリオール成分とポリオール成分とジカルボン酸成分と3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物とからなるポリエーテルポリエステルとを必須の成分として反応させることにより、成形時にモノマーへの分解を抑制し広い範囲の成形温度をもち、高い強度と成形時の熱安定性を持つこと、

【0016】また、ラクタイドと共重合化を行なう際、該ポリエーテルポリエステルの割合を任意に変えることにより、あるいはポリエーテルポリエステルの種類を変えることにより、容易に高い分子量を有し、高いガラス転移点と融点を持つ硬質な樹脂からフィルム状に加工した際に引き裂き強度に優れ、折り割れしにくい靱性の高い柔軟な性質を有する樹脂までの様々な乳酸系共重合体を製造できること、

【0017】即ち、汎用樹脂として使用し得る十分な強度、成形時の熱安定性を有し、用途に応じた剛性、透明性、柔軟性を有する、分解性の高分子量の乳酸系共重合体を製造し得ることを見い出して、本発明を完成するに至った。

【0018】

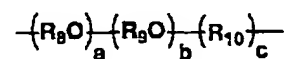
【構成】即ち、本発明は、一般式1で表わされる繰り返し単位を有するポリエーテルポリエステル(A)と、

一般式1

【化3】

【0020】一般式2

【化4】



50 (式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はアルキレン基であり、a、

b、cは0又は1以上の整数で、かつ、 $a+b+c$ が1以上の整数である。）

ラクタイド(B)とを、重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステル<sub>7</sub>の製造方法である。

【0021】また本発明の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法は、該ポリエーテルポリエステル(A)が、3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)(D)で高分子量化されたポリエーテルポリエステルであること、該ポリエーテルポリエステル(A)が、ポリエーテルポリエステル中のエーテル基とエステル基のモル比が $999/1 \sim 200/800$ であることを特徴とする。

【0022】また本発明の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法は、ポリエーテルポリエステル(A)とラクタイド(B)との重量比が、 $60/40 \sim 5/95$ であることを特徴とする。

【0023】更に本発明は、ポリエーテルポリオール(E)と、ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、及び/又は3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物(D)とを反応させることにより得られるポリエーテルポリエステル(H)と、ラクタイド(B)とを重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法である。

【0024】本発明の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法は、ポリエーテルポリエステル(H)が、ポリエーテルポリエステル(H)中のエーテル基とエステル基のモル比が $999/1 \sim 200/800$ であること、該ポリエーテルポリエステル(H)とラクタイド(B)との重量比が、 $60/40 \sim 5/95$ であることを特徴とする。

【0025】更に詳しくは、ポリエーテルポリオール(E)が、特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコールから選ばれる1種類以上のポリエーテルポリオールであることを特徴とする。またポリオール(F)が、エチレングリコール、プロピレングリコールから選ばれる1種類以上のジオールであることを特徴とするものである。

【0026】また詳しくは、カルボン酸(G)が、特にコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びその酸無水物、及びそれらのメチルエステル、エチルエステルから選ばれる1種類以上のジカルボン酸であることを特徴とする。

【0027】更に本発明は、ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、及び/又は3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物(D)とから成るポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とをエステル交

換反応させることにより得られるポリエーテルポリエステル(I)と、ラクタイド(B)とを重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法をも含むものである。

【0028】本発明の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法は、ポリエーテルポリエステル(I)が、ポリエーテルポリエステル中のエーテル基とエステル基のモル比が $999/1 \sim 200/800$ であること、更にポリエーテルポリエステル(I)とラクタイド(B)との重量比が、 $60/40 \sim 5/95$ であることを特徴とする。

【0029】また詳しくはポリエーテルポリオール(E)が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコールから選ばれる1種類以上のポリエーテルポリオールであること、

【0030】ポリオール(F)が、エチレングリコール、プロピレングリコールから選ばれる1種類以上のジオールであること、ジカルボン酸(G)が、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びその酸無水物、及びそれらのメチルエステル、エチルエステルから選ばれる1種類以上のジカルボン酸であることを特徴とする製造方法である。

【0031】更に本発明は、ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)とを反応させて得られるポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とを反応させて得られるポリエーテルポリエステルに、3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)を反応させることにより得られるポリエーテルポリエステル(J)と、ラクタイド(B)とを重合触媒(C)の存在下で共重合させることを特徴とする乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法をも含むものである。

【0032】本発明の乳酸系ポリエーテルポリエステルの製造方法は、該ポリエーテルポリエステル(J)が、ポリエーテルポリエステル中のエーテル基とエステル基のモル比が $999/1 \sim 200/800$ であること、ポリエーテルポリエステル(J)とラクタイド(B)との重量比が、 $60/40 \sim 5/95$ であることを特徴とする。

【0033】更に詳しくは、ポリエーテルポリオール(E)が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコールから選ばれる1種類以上のポリエーテルポリオールであること、

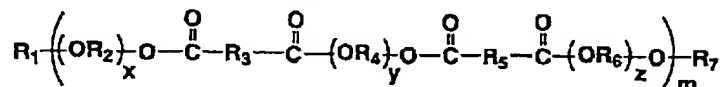
【0034】ポリオール(F)が、エチレングリコール、プロピレングリコールから選ばれる1種類以上のジオールであること、ジカルボン酸(G)が、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びその酸無水物、及びそれ

らのメチルエステル、エチルエステルから選ばれる1種類以上のジカルボン酸であることを特徴とする。

【0035】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で用いるラクタイド、ポリエーテルポリエステル、ジカルボン酸、ポリエーテルポリオール、ポリオール、3官能以上の多価カルボン酸及び／又はその酸無水物等について順次説明する。

【0036】本発明で使用するラクタイドは、乳酸を2分子間で環状エステル化した化合物で、立体異性体を有するモノマーである。即ち、ラクタイドには2つのL-乳酸からなるL-ラクタイド、D-乳酸からなるD-ラクタイド、L-乳酸とD-乳酸からなるMESO-ラクタイドが存在する。

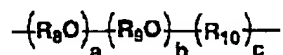
【0037】L-ラクタイド、又はD-ラクタイドのみ\*



(式中、m、x、y、zは1以上の整数である。R<sub>1</sub>、R<sub>7</sub>は水素又は炭化水素基、R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>はメチレン炭素数の合計が2以上の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>はアルキレン基または一般式2の化学構造を有する。

【0040】一般式2

【化6】



(式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はアルキレン基であり、a、b、cは0又は1以上の整数で、かつ、a+b+cが1以上の整数である。)

【0041】更に詳しくは、一般式1及び一般式2中のR<sub>1</sub>、R<sub>7</sub>は水素または炭素数1~4の炭化水素基、R<sub>3</sub>及びR<sub>5</sub>はメチレン炭素数の合計が2~12の脂肪族炭化水素基であり、炭素数R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>はアルキレン主鎖の炭素数が2~15のアルキレン基または一般式2の化学構造を有するものである。

【0042】具体的には、メチレン、エチレン、トリメチレン[-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-]、プロピレン、テトラメチレン、[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub>]、[-CH(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>等の2価以上の炭化水素基、特にエチレン、プロピレン、[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub>]、[-CH(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>が挙げられる。

【0043】ポリエーテルポリエステル(H)は、ポリエーテルポリオール、ポリオール及びジカルボン酸の脱水反応及び脱グリコール反応により得られるポリエーテルポリエステルか、もしくはポリエーテルポリオール、ポリオール、ジカルボン酸及び3官能以上の多価カルボン酸(及び／又はその酸無水物)の脱水反応及び脱グリコール反応により得られるポリエーテルポリエステルである。

【0044】本発明に用いられるポリエーテルポリエス

\*を含む共重合体は結晶化し、高融点を得られるが、本発明の高分子量の乳酸系共重合体の製造方法では、これら3種のラクタイドを組み合わせることにより、用途に応じた好ましい樹脂特性を実現できる。

【0038】本発明では高い熱物性を発現するため、使用するラクタイドはL-ラクタイドを総ラクタイド中、75%以上を含むものが好ましく、さらに高い熱物性を発現するためには、ラクタイドはL-ラクタイドを総ラクタイド中90%以上を含むものが好ましい。

【0039】本発明に用いられるポリエーテルポリエステル(A)は、

一般式1

【化5】

テル(I)は、ポリオールと、ジカルボン酸とを脱水反応及び脱グリコール反応させて得られるポリエステルとポリエーテルポリオールとをエステル交換させて得られたポリエーテルポリエステルか、もしくはポリオールと、ジカルボン酸と、3官能以上の多価カルボン酸(及び／又はその酸無水物)とを脱水反応及び脱グリコール反応させて得られるポリエステルとポリエーテルポリオールとをエステル交換させて得られたポリエーテルポリエステルである。

【0045】本発明に用いられるポリエーテルポリエステル(J)は、ポリオールと、ジカルボン酸とを脱水反応及び脱グリコール反応させて得られるポリエステルと、ポリエーテルポリオールとをエステル交換させて得られたポリエーテルポリエステルに、3官能以上の多価カルボン酸(及び／又はその酸無水物)をエステル交換させて反応させて得られたポリエーテルポリエステルである。

【0046】更に、これらの高分子量のポリエーテルポリエステル(A)、(H)、(I)又は(J)は、得られる乳酸系共重合体の分子量を高分子量化する目的で、ポリエーテルポリエステル(A)、(H)、(I)又は(J)の分子量が、重量平均分子量で10,000~300,000、数平均分子量で5,000~150,000であることが好ましい。

【0047】更にポリエーテルポリエステルの溶解性と製造の容易性の観点から、ポリエーテルポリエステル(A)、(H)、(I)又は(J)が、重量平均分子量で20,000~200,000、数平均分子量で10,000~100,000程度であることがより好ましい。

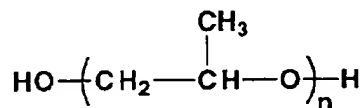
【0048】更に、ポリエーテルポリエステル(A)、(H)、(I)又は(J)の構造としては、溶解性、生分解性の観点からは、脂肪族ポリエーテルポリエステル

であることが好ましい。更に、ポリエーテルポリオールとポリオールの合計モル%に対し、ポリエーテルポリオールが20モル%以上からなる脂肪族ポリエーテルポリエステルは、得られる乳酸系共重合体の耐熱性が優れて好ましい。

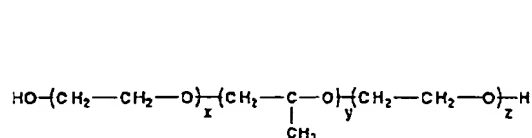
【0049】またラクタイド(E)と、ポリエーテルポリエステル(A)、(H)、(I)、(J)との割合が、40/60~95/5であると、得られる乳酸系共重合体の耐熱性が高くなる。更に、(A)/(A)、(H)、(I)、(J)のいずれかの割合が、50/50~80/20であると、得られる高分子量ラクタイド系共重合体の耐熱性がより高くなり好ましい。

【0050】本発明に用いられるポリエーテルポリエステル(H)、(I)、(J)は、ジカルボン酸成分が脂肪族ジカルボン酸からなる脂肪族系ポリエーテルポリエステルが挙げられる。また、芳香族ジカルボン酸成分からなる芳香族ポリエーテルポリエステル、あるいは、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジカルボン酸成分からなる芳香族・脂肪族系ポリエーテルポリエステルも使用することができるが、生分解性を考えた場合、脂肪族ポリエーテルポリエステルが好ましい。

【0051】本発明で使用するポリエーテルポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸成分は、特に特定されないが、炭素原子数4~14の脂肪族ジカルボン酸(及びそれらの酸無水物)、及びそれらのメチルエステル及びエチルエステルであることが好ましい。中でもコハク酸、\*



【0056】ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコール、



等が特に好ましい。

【0057】また、ポリエーテルポリオール(A)の分子量は、重量平均分子量で200~200,000であることが好ましい。更に生分解性の観点から、ポリエーテルポリオール(A)が、重量平均分子量で200~10,000程度であることがより好ましい。

【0058】ポリエーテルポリエステル中のポリオール成分に関しては、ポリオールであれば特に種類を問わ

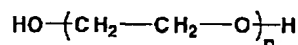
\*アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、及びそれらのメチルエステル、エチルエステル、無水コハク酸、ヘキサヒドロフタル酸等が好ましい。

【0052】本発明に用いられるポリエーテルポリエステル中の芳香族ジカルボン酸成分は特に特定されないが、具体的にはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、無水フタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。この他、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等とのアルコール、及びポリオールとのエステルが挙げられる。

【0053】本発明に用いられるポリエーテルポリエステル中のポリエーテルポリオール成分に関しては、ポリエーテルポリオールであればジオール、トリオール及びそれ以上でも特に種類を問わないが、中でもポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体であるポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)グリコール、ポリ1,2-ブチレングリコール、ポリ1,4-ブチレングリコール、ポリネオペンチルグリコールが好ましく、更に生分解性、汎用性等を考えると

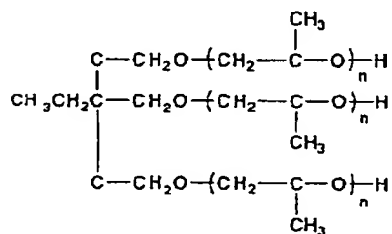
【0054】ポリエチレングリコール、

【化7】

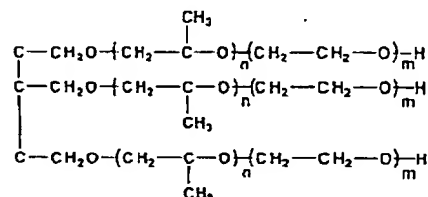


【0055】ポリプロピレングリコール、

【化8】



※【化9】



いが、なかでも炭素数が2~15のポリオールが好ましく、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンポリオール、ヘキサメチレングリコール、オクタンポリオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、キシレングリコール、

【0059】ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブタンジオール、

3-ヒドロキシビバリルビバレート、グリセリン、ペンタエリスリトール等、及び、水添ビスフェノールAが挙げられる。

【0060】3官能以上の多価カルボン酸成分に関しては、特に種類を問わないが、なかでもトリメシク酸、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサントテトラカルボン酸、シクロヘキサントテトラカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0061】特に無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸が好ましい。上記の多価カルボン酸は、必要に応じて混合して用いることができる。特に、多価カルボン酸の使用量を以下に説明する。

【0062】ポリエーテルポリオール(E)と、ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)(D)とを脱水反応及び脱グリコール反応させることによりポリエーテルポリエステル(H)を得る場合には、3官能以上の多価カルボン酸(D)の割合が、ジカルボン酸(G)成分に対して、0.001~5モル%が好ましく、0.01~1モル%であると、得られる高分子量の乳酸系共重合体の分子量、柔軟性が高くなる。

【0063】ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物(D)とを脱水反応及び脱グリコール反応させて得られポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とをエステル交換反応させることによりポリエーテルポリエステル(I)を得る場合には、3官能以上の多価カルボン酸(D)の割合が、ジカルボン酸(G)成分に対して、0.001~5モル%が好ましく、特に0.01~1モル%であると、得られる高分子量の乳酸系共重合体の分子量、柔軟性が高くなる。

【0064】ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)とを脱水反応及び脱グリコール反応させて得られるポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とをエステル交換させて得られたポリエーテルポリエステルに、3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその酸無水物(D)をエステル交換反応させることによりポリエーテルポリエステル(J)を得る場合には、

【0065】3官能以上の多価カルボン酸(D)の割合が、ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)とを脱水反応及び脱グリコール反応させて得られるポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とをエステル交換させて得られたポリエーテルポリエステルに成分に対して、0.01~5重量%が好ましく、特に0.1~1重量%であると、得られる高分子量の乳酸系共重合体の分子量、柔軟性が高くなる。

【0066】これら3官能以上の多価カルボン酸(D)

を使用することにより、例えば分岐鎖が導入されて、共重合体の分子量の増大並びに分子量分布が拡大する効果、生成した共重合体の末端が封止されて熱安定性が増加し、あるいは多価カルボン酸の1官能基以上のカルボキシル基に金属が反応して、ポリマーがアイオノマー化することにより、容易に高分子量化が可能で、優れた物性を有するフィルム及びシートに成形可能な乳酸系共重合体を製造できる。

【0067】本発明により得られた高分子量の乳酸系共重合体をシート化すると、高い強度のシートから柔軟なシートまでを得ることができる。具体的には引っ張り粘弾性として500~50,000kg/cm<sup>2</sup>のシートが得られる。

【0068】得られた乳酸系共重合体に、オキシカルボン酸類、カルボン酸無水物類、イソシアネート類、ラクトン類から成る群から選ばれる1種以上の化合物と反応させることにより更に、高分子量化することができる。これらの具体例を挙げれば、例えば、オキシカルボン酸類としては、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等、カルボン酸無水物類としては、無水酢酸、無水コハク酸、無水プロピオン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等である。

【0069】またイソシアネート類としては、フェニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート等、ラクトン類としては、β-カプロラクトン、ε-カプロラクトン、β-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0070】乳酸系共重合体に、更にこれらの化合物を反応させるには、乳酸系共重合体の重合反応が完結した後の反応物中に混合し、短時間熔融状態で攪拌混合するか、或いは重合により得られた乳酸系共重合体に改めて、これらを添加し熔融混合しても良い。また、乳酸系共重合体とこれら化合物の両者を共通溶剤に溶解させ、加熱して反応させた後、再沈、或いは脱気により得ても良い。

【0071】特にオキシカルボン酸類、カルボン酸無水物類、ラクトン類に関して好ましいのは、得られた乳酸系共重合体に、これらを添加し熔融混合後、減圧下で反応させる方法であり、これにより反応時間が速くなる。

【0072】混合、反応させる温度は、一般に60℃~240℃、好ましくは80℃~190℃である。又、反応に際しては、N,N-ジメチルアニリン、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、イソプロピルチタネート等のエステル重合触媒、或いはウレタン触媒を使用することが出来る。反応の際の減圧度は、100Torr以下、好ましくは10Torr以下、更に好ましくは3Torr以下である。



【0073】オキシカルボン酸類、カルボン酸無水物類、イソシアネート類、ラクトン類の使用量は、乳酸系共重合体の0.001重量%~5重量%が好ましく、更に好ましくは0.001重量%~0.1重量%である。この方法は、用いたオキシカルボン酸類、カルボン酸無水物類、イソシアネート類、ラクトン類が、乳酸系共重合体の末端基に結合して、熱によるポリマーのモノマーへの分解を防止できる点でも好ましい。

【0074】本発明の製造には、重合触媒(C)を使用することが望ましい。本発明で使用する重合触媒(C)としては、一般に環状エステル類の重合触媒、エステル交換触媒としても知られる錫、亜鉛、鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属、及びその誘導体が挙げられる。これらの誘導体については特に金属有機化合物、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化合物が好ましい。具体的には、オクタン酸錫、塩化錫、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウムが適している。

【0075】重合触媒(C)の使用量は、ラクタイド(B)及び/又はポリエーテルポリエステル(A)、(H)、(I)又は(J)及び/又は3官能以上の多価カルボン酸(D)の合計に対して0.005~0.2重量%が好ましく、重合速度が十分に速く、かつ得られたラクタイド系ポリエーテルポリエステルの着色を少なくするためには、特に0.01~0.1重量%が好ましい。

【0076】3官能以上の多価カルボン酸(D)とジカルボン酸とポリオールとを脱水反応及び脱グリコール反応させ、ポリエーテルポリエステルを製造する際には、触媒を使用することもできる。本発明で使用する触媒としては、一般にエステル化触媒として知られる触媒はいずれも使用可能であり、例えば、錫、亜鉛、鉛、チタン、アンチモン、セリウム、ゲルマニウム、コバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウム等の少なくとも一種の金属の有機又は無機の金属化合物が挙げられる。

【0077】例えば金属のアルコキサイド、有機酸塩、キレート、酸化物等が用いられ、特にチタンの有機化合物、例えばチタン酸アルキルエステル、チタンオキシセチルアセトネート、シュウ酸チタン等の化合物が有用である。触媒使用量としては、3官能以上の多価カルボン酸(D)、ジカルボン酸及びポリオール合計に対して0.001~0.5重量%が好ましい。重合速度が十分に速く、かつ得られたラクタイド系ポリエーテルポリエステルの着色を少なくするためには、特に0.01~0.1重量%が好ましい。

【0078】次に、本発明の具体的な製造方法を説明する。ポリエーテルポリエステル(A)と、3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)(D)とを

反応させる際は、熔融混合後、減圧下で行うと反応が速やかに進行して好ましい。反応によって得られた高分子量化ポリエーテルポリエステルと、ラクタイド(E)とを混合して重合を行う反応は、混合物を加温熔融させるか、溶剤によって反応物を希釈混合後、重合触媒(F)を添加する。

【0079】ポリエーテルポリオール(E)と、ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、及び/又は3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)(D)との重合は、一般的なポリエステル合成方法である脱水反応及び脱グリコール反応を行う。得られたポリエーテルポリエステル(H)と、ラクタイド(B)とを混合して重合を行う反応は、混合物を加温熔融させるか、溶剤によって反応物を希釈混合後、重合触媒(F)を添加する。

【0080】ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)と、及び/又は3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)(D)との重合は、一般的なポリエステル合成方法である脱水反応及び脱グリコール反応を行う。次に、得られたポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とを熔融混合後、減圧下でエステル交換反応させる。得られたポリエーテルポリエステル(I)と、ラクタイド(B)とを混合して重合を行う反応は、混合物を加温熔融させるか、溶剤によって反応物を希釈混合後、重合触媒(F)を添加する。

【0081】ポリオール(F)と、ジカルボン酸(G)との重合は、一般的なポリエステル合成方法である脱水反応及び脱グリコール反応を行う。次に、得られたポリエステルと、ポリエーテルポリオール(E)とを熔融混合後、減圧下でエステル交換反応させる。次に、得られたポリエーテルポリエステルと、3官能以上の多価カルボン酸(及び/又はその酸無水物)とを熔融混合後、減圧下でエステル交換反応させる。

【0082】得られたポリエーテルポリエステル(J)と、ラクタイド(B)とを混合して重合を行う反応は、混合物を加温熔融させるか、溶剤によって反応物を希釈混合後、重合触媒(F)を添加する。ここで、一般的なポリエステルの合成方法である脱水反応及び脱グリコール反応について簡単に述べておくと脱水反応は、150~250℃、3~16時間、不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。

【0083】脱グリコール反応は、徐々に減圧にしていき、最終的には5 Torr以下の減圧下、170~260℃で2~16時間実施することが好ましい。このようにして得られたポリエーテルポリエステル(A)、(H)、(I)、(J)のいずれかとラクタイド(E)を加温熔融させ、又は溶剤添加によって混合後、重合触媒(F)を添加する場合、重合温度はラクタイドの融点以上であると、重合系を均質にでき、速い重合速度が得られて好ましい。

【0084】無溶剤系での重合温度は、ラクタイトの融点以上で、かつ185℃以下の温度が重合の平衡上望ましく、また分解反応にともなうラクタイト系ポリエーテルポリエステル着色を防ぐことができる。ラクタイトの融点は100℃付近であり、100℃以上185℃以下の温度、更に好ましくは、145～180℃が重合の平衡上望ましく、分解反応にともなうラクタイト系ポリエーテルポリエステルの分子量の低下や着色を防ぐことができる。

【0085】またラクタイトの分解、着色を防ぐため、全ての反応は乾燥した不活性ガス雰囲気で行なうことが好ましい。特に窒素、アルゴンガス雰囲気下、又はバブリング状態で行う。同時に原料となるポリエーテルポリオール、ポリエーテルポリエステル類も減圧乾燥等で水分を除去し、乾燥させておくことが好ましい。

【0086】またラクタイトは溶剤に溶解できるため、溶剤を使用して重合でき、溶剤の具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。

【0087】本発明の高分子量の乳酸系共重合体は、通常の重合釜を使用したバッチ製造することも可能である。更に、連続製造方法により、製品品質、収率及び生産性の向上が図れる。連続製造方法としては、その反応工程の全部又は一部に、2つ以上の直列に連結した攪拌式反応器、及び／又はスタティックミキサー、及び／又は横型反応装置を使用する。

【0088】2つ以上の直列に連結した攪拌式反応器としては、反応の進行と共に攪拌方法を変更し、効率の良い攪拌及び温度制御が可能な、2槽以上の直列に連結した攪拌式反応槽の使用が好ましい。

【0089】ここで言うスタティック・ミキサーとは、攪拌機を有する混合装置に対して、可動部分の無い、即ち攪拌機のない静的混合装置のことであり、具体的には、管内に固定された可動部分の無いミキシング・エレメントにより、流れを分割し、かつ流れ方向を転換又は反転させ、流れを縦方向、横方向に分割・転換・反転を繰り返す事により溶液を混合する混合装置を言う。また横型反応装置とは、リアクティブプロセッシングに用いられる1軸或いは2軸押出し機のようなエキストルーダーはもちろん、循環が可能な2軸反応器のことを言う。

【0090】これら連続製造方法は、溶剤等を使用しても重合できる。これにより、得られた高分子量の乳酸系共重合体は融点が高い上、熔融粘度が高く、重合させ難いが、溶剤を加えることによって重合系の粘度は下がり、攪拌が容易になり、重合を行いやすくなる。

【0091】特にスタティックミキサーを備えた連続重合装置を使用する場合、重合溶液の押し出し圧力が下がり、また、温度コントロールを目的として熱媒用内部装置や攪拌を目的とした邪魔板を持った重合装置では装置

を軽装化でき有効である。攪拌が容易なために温度コントロールが容易で重合装置中で温度が均質であり、着色等がより少ない高分子量の乳酸系共重合体得られる。

【0092】また重合後期に残留したラクタイト、溶剤及び臭気を持った物質を取り除く目的で減圧下に脱揮を行うことが望ましい。この脱揮工程によって残留ラクタイト量を減少することができ、得られた高分子量の乳酸系共重合体の保存安定性を著しく増すことができる。

【0093】残留ラクタイトは、高分子量ラクタイト系ポリエーテルポリエステルをシート・フィルムにした場合、水分の付着等による加水分解や熱による融着の原因となり好ましくない。また製品化したフィルム・シートから昇華により飛散し好ましくない。この為、本発明の乳酸系共重合体中の残留ラクタイト量は、2重量%以下にすることが望ましい。さらに好ましくは1重量%以下にする。

【0094】具体的な脱揮の方法としては、1軸あるいは2軸の押出機、薄膜蒸留機、ポット型減圧装置等で行う。脱揮の条件としては、重合後に減圧下、加熱しながら取り出しを行う方法が好ましい。乳酸系共重合体の分子量を低下させない為に、脱揮条件は、脱揮時間は10秒～10分、温度は100～230℃、減圧度は0.1～200 Torrで行なうことが好ましい。

【0095】その他の脱揮方法としては、重合終了後に、乳酸系共重合体をペレット化、又は粉碎し、減圧下、加熱しながら取り出しを行う方法がある。この場合も乳酸系共重合体の分子量を低下させない目的で、脱揮時間は2～400分、温度は60～200℃、減圧度は0.1～50 Torrが好ましい。

【0096】本発明の共重合体を製造する際、ラクタイト(E)以外の環状エステル類を、更に加えて、高分子量の乳酸系共重合体を作ることにもできる。特に軟質化を目的としてラクトンを1～20重量%加えることができる。ラクタイト以外に加える環状エステル類については、特に制約はないが、具体的にはグリコライド等のヒドロキシ酸の環状二量化物や、分子内ラクタイト類、特に、β-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-ウンデカラクトン等が挙げられる。ラクトン類の量が増加するとガラス転移点、融点が低くなり柔軟性が高くなる。

【0097】本発明の乳酸系共重合をシート・フィルム等に成膜する際に、一般的なフィラー、例えばタルク、炭酸カルシウム、シリカ、クレイ、ケイソウ土、バーライト等の無機系充填剤、或いは木粉等の有機系充填剤を混入添加しても良い。また、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、ブチル・ヒドロキシアニソール(BHA)の様な酸化防止剤、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、及び、磷酸エステル、カルボジイミド等の安定剤を使用し、成形時の熱的安定性を向上させること

ができる。

【0098】本発明の乳酸系共重合体は、単独で十分な可塑性があり、良好な成形性を有するが、更に高い成形加工性、柔軟性を図る場合には、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、トリオクチルトリメリテート、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ポリプロピレングリコールアジピン酸、アジピン酸ブタンジオール等の可塑剤を添加しても良い。

【0099】またステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸類、鉱油、流動パラフィン、エチレンビスステアリルアミド等の滑剤、グリセリン脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸エステル等の非イオン系、アルキルスルホン酸塩等のイオン系等の界面活性剤、酸化チタン、カーボンブラックの様な着色剤等の添加しても差し支えない。

【0100】また、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等の無機系発泡剤、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、スルホニルヒドラジド等の有機系発泡剤等の添加により、もしくはペンタン、ブタン、フロン等の発泡剤を本発明の乳酸系共重合体に事前に含浸させるか、押出工程の途中で押出機内に直接供給することにより発泡体とすることもできる。また押出ラミ、ドライラミ或いは共押出により、紙、アルミホイル、或いは他の分解性ポリマーフィルムとの多層化も可能である。

【0101】本発明で得られる乳酸系ポリエーテルポリエステル共重合体は、良好な生分解性を持ち、汎用樹脂、包装材料等に使用された後に廃棄されたり、製造工程上から廃棄されたとしても、廃棄物の減量に役立つ。土中や海水中に投棄された場合は、加水分解、微生物等による分解を受け、数カ月間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。また、コンポストを用いると、更に短時間で原形をとどめないまでに生分解される。

【0102】

【実施例】以下に実施例及び比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、例中のポリエーテルポリオールは特に記載のない限り全てジオール型を使用した。

【0103】なお、分子量測定はGPC測定装置（以下GPCと略、カラム温度40℃、テトラヒドロフラン溶媒）によりポリスチレン標準サンプルとの比較で測定した。ガラス転移点、融点は示差走査熱量計（以下DSCと略）により行った。測定条件は、10℃/minで20℃から220℃まで昇温した。

【0104】また、引張試験の測定条件は、初期試料長50mm、クロスヘッド速度40mm/minで行った。試験片はホットプレス機で160～180℃、200kg/cm<sup>2</sup>、2分間の条件下で作成した250μm

厚のフィルムを幅15mm×長さ80mmに切り、測定した。

【0105】なお、上記の機器は以下に記す機器を使用した。

GPC：TOSOH HLC-8020（東ソー株式会社製）

DSC：DSC 200（セイコー電子工業株式会社製）

引張試験：テンシロン（東洋精機株式会社製）

10 【0106】〔実施例1〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、数平均分子量400のポリプロピレングリコール45g、エチレングリコール4.1g、セバシン酸25gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。

【0107】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加して0.5Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量18,000、重量平均分子量33,000の粘りような液状であった。

【0108】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0109】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量55,000、重量平均分子量93,000であった。ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約156℃であった。また、引張破断歪は10%、引張破断強度は390kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は13,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0110】〔実施例2〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、エチレングリコール21g、セバシン酸50gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加して0.5Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエステル（A-1）は数平均分子量20,000、重量平均分子量35,000の白色固体であった。

【0111】得られたポリエステル（A-1）13g、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール60gを攪拌機、精留器、ガス導入管を付した200mlの4つ口フラスコに仕込み、0.5Torrの減圧下、

220℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステル(A-2)は数平均分子量21,000、重量平均分子量36,000の粘ちょうな液状であった。

【0112】得られたポリエーテルポリエステル10g、L-ラクタイド85g、D-ラクタイド5g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0113】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量87,000、重量平均分子量150,000であった。ガラス転移点は約53℃に観測され、融点は約158℃であった。また、引張破断歪は6%、引張破断強度は490kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は21,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0114】〔実施例3〕実施例2で得られたポリエーテルポリエステル(A-2)30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。

【0115】3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量72,000、重量平均分子量120,000であった。ガラス転移点は僅かではあるが約53℃に観測され、融点は約158℃であった。また、引張破断歪は11%、引張破断強度は420kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は19,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0116】〔実施例4〕実施例2で得られたポリエーテルポリエステル(A-2)50g、L-ラクタイド48g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0117】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量52,000、重量平均分子量71,000であった。ガラス転移点は僅かではあるが約53℃に観測され、融点は約153℃であった。また、引張破断歪は200%、引張破断強度は350kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は6,200kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0118】〔実施例5〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール90g、エチレングリコール2.0g、セバシン酸8.7gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させな

が加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し水の留出が止まったことを確認後、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加し0.5Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。

【0119】得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量19,000、重量平均分子量32,000の粘ちょうな液状であった。得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。

【0120】3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量45,000、重量平均分子量88,000であった。ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約156℃であった。また、引張破断歪は10%、引張破断強度は360kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は18,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0121】〔実施例6〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、プロピレングリコール26g、セバシン酸50gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加して0.5Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。

【0122】得られたポリエステルは数平均分子量17,000、重量平均分子量28,000の粘ちょうな液状であった。得られたポリエステル14g、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール60gを攪拌機、精留器、ガス導入管を付した200mlの4つ口フラスコに仕込み、0.5Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量20,000、重量平均分子量35,000の粘ちょうな液状であった。

【0123】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0124】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量61,000、重量平均分子量120,000であった。ガラス転移点は約53℃に観測され、融点は約152℃とわかった。また、引張破断歪は15%、引張破断強度は330kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は12,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0125】〔実施例7〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、数平均分子量2,000のポリエチレングリコール110g、エチレングリコール3.2g、セバシン酸16gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。

【0126】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加し0.5 Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量18,000、重量平均分子量33,000の固体であった。

【0127】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0128】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量45,000、重量平均分子量88,000であった。ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約156℃であった。また、引張破断歪は120%、引張破断強度は200kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は7,100kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0129】〔実施例8〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、数平均分子量20,000のポリエチレングリコール140g、エチレングリコール1.0g、セバシン酸2.0gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。

【0130】生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加して0.5 Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量42,000、重量平均分子量58,000の固体であった。

【0131】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0132】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量72,000、重量平均分子量130,000であった。ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約152℃であった。また、引張破断歪は94%、引張破断強度は210kgf/cm<sup>2</sup>

m<sup>2</sup>、引張初期弾性率は6,800kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0133】〔実施例9〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、エチレングリコール57g、アジピン酸100gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら200℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、3 Torrの減圧下、200℃で脱グリコール反応を30分間行った。

【0134】これに数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール714g、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加して0.5 Torrの減圧下、200℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステル(A-3)は数平均分子量25,000、重量平均分子量40,000の粘ちような液状であった。

【0135】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0136】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量610,000、重量平均分子量11,000であった。ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約152℃であった。また、引張破断歪は27%、引張破断強度は280kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は10,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0137】〔実施例10〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した31の4つ口フラスコに、エチレングリコール71g、こはく酸100gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら200℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、3 Torrの減圧下、200℃で脱グリコール反応を30分間行った。

【0138】これに数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール890g、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加して0.5 Torrの減圧下、200℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエステルは数平均分子量22,000、重量平均分子量39,000の粘ちような液状であった。

【0139】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、溶解、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0140】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量720,000、重

25

量平均分子量12,000であった。ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約152℃とわかった。また、引張破断歪は29%、引張破断強度は270kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は10,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0141】〔実施例11〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、実施例9で得られたポリエーテルポリエステル(A-3)30g、無水ピロメリット酸(以後PMDAと略)0.18gを仕込み、0.5 Torrの減圧下、200℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエステルは数平均分子量33,000、重量平均分子量90,000の粘ちような液状であった。

【0142】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0143】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量65,000、重量平均分子量13,000、ガラス転移点は約53℃に観測され、融点は約150℃であった。また、引張破断歪は43%、引張破断強度は220kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は9,100kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0144】〔実施例12〕攪拌機、精留器、ガス導入管を付した300mlの4つ口フラスコに、エチレングリコール57g、アジピン酸100g、無水ピロメリット酸0.6gを仕込み、窒素雰囲気下、150℃から10℃/時間で昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら200℃まで昇温し、水の留出が止まったことを確認後、3 Torrの減圧下、200℃で脱グリコール反応を30分行った。

【0145】これに数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール719g、チタンイソプロピルチタネート0.01gを添加して0.5 Torrの減圧下、200℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量25,000、重量平均分子量40,000の粘ちような液状であった。

【0146】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量51,000、重量平均分子量110,000であった。ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約152℃であった。また、引張破断歪は31%、引張破

26

断強度は330kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は10,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0147】〔実施例13〕実施例2で得られたポリエステル(A-1)13g、数平均分子量4,025のポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロック共重合体(三洋化成工業株式会社製PE-75)80gを攪拌機、精留器、ガス導入管を付した200mlの4つ口フラスコに仕込み、0.5 Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量25,000、重量平均分子量44,000の粘ちような液状であった。

【0148】得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0149】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量57,000、重量平均分子量83,000、ガラス転移点は約50℃に観測され、融点は約152℃であった。また、引張破断歪は32%、引張破断強度は310kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は10,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0150】〔実施例14〕実施例2で得られたポリエステル(A-1)11g、数平均分子量4,025のポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロック共重合体(三洋化成工業株式会社製PE-75)90g、数平均分子量3,000のポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのトリオール型ブロック共重合体(三洋化成工業株式会社製GLE-3000)10gを攪拌機、精留器、ガス導入管を付した200mlの4つ口フラスコに仕込み、0.5 Torrの減圧下、220℃で脱グリコール反応を3時間行った。

【0151】得られたポリエーテルポリエステルは数平均分子量31,000、重量平均分子量59,000の粘ちような液状であった。得られたポリエーテルポリエステル30g、L-ラクタイド68g、D-ラクタイド2g、トルエン10mlを、200mlセパラブルフラスコに仕込み、窒素雰囲気下、175℃、0.25時間、熔融、混合させ、オクタン酸錫を0.03g添加した。3時間反応後、生成した共重合体を取り出した。

【0152】得られた乳酸系ポリエーテルポリエステルは透明で、GPCより数平均分子量79,000、重量平均分子量130,000であった。ガラス転移点は約51℃に観測され、融点は約152℃であった。また、引張破断歪は40%、引張破断強度は290kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は10,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0153】実施例3で得られた乳酸系共重合ポリエー

27

テルポリエステルをホットプレスを使用し、厚さ10cm×10cm、100μmのシートを作成した。165℃、200kg/cm<sup>2</sup>、2分間のプレス条件下で得られたシートの重量平均分子量は117,000であつ\*

28

\*た。このシートを、土中に埋設し、生分解試験を試みた。結果を表1に示す。

【0154】

【表1】

浸漬日数	重量平均分子量	外観
0日	117,000	剛直 透明
30日	52,000	剛直 半透明
100日	15,000	脆い 白色
200日	6,200	脆い 白色

【0155】〔比較例1〕L-ラクタイド100gに、トルエン15mlを加えて、窒素ガス雰囲気下で、175℃、0.25時間、溶解・混合させ、開環重合触媒としてオクタン酸錫を0.03g加え、3時間重合を行った。反応後、減圧下にトルエンを除いた。生成したL-ポリ乳酸は重量平均分子量273,000、数平均分子量140,000の無色透明な樹脂であった。このガラス転移点は約57℃、融点は約158℃であった。また引張破断歪は3%、引張破断強度は500kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は16,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0156】〔比較例2〕L-ラクタイド70gに、ポリカプロラクトン（UCC社製「トーン」）30g、トルエン15gを加えて、窒素ガス雰囲気下で、175℃、0.25時間、溶解・混合させ、開環重合触媒としてオクタン酸錫を0.03g加え、3時間重合を行った。反応後、減圧下にトルエンを除いた。生成したラクタイド系共重合ポリエーテルポリエステルは重量平均分子量223,000、数平均分子量110,000の白色の樹脂であった。このガラス転移点は約47℃、融

点は約149℃、引張破断歪は30%、引張破断強度は250kgf/cm<sup>2</sup>、引張初期弾性率は13,000kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0157】実施例、比較例で得られた乳酸系共重合体についての測定結果を、表2から表表に記載する。なお、表中の略語は下記の内容を示す。

【0158】セバシン酸：SeA

20 アジピン酸：AA

コハク酸：SA

無水ピロメリット酸：PMDA

【0159】エチレングリコール：EG

プロピレングリコール：PG

ポリエチレングリコール：PEG

ポリプロピレングリコール：PPG

PEGとPPGのブロック共重合体：EbP

PEGとPPGのトリオール型ブロック共重合体：tEbP

30 【0160】

【表2】

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
L-LD (重量%)		68	85	68	48
D-LD (重量%)		2	5	2	2
ポリ エー ステ ル	組成	SeA/EG/PPG	SeA/EG/PPG	SeA/EG/PPG	SeA/EG/PPG
	組成比 (wt%)	100/10/90	100/75/35	100/75/35	100/75/35
	ポリエーテルポリオール の Mw	400	3000	3000	3000
	量 (重量%)	30	10	30	50
	Mw $\times 10^{-3}$	33	35	35	35
Mw $\times 10^{-3}$		93	150	120	71
ガラス転移点 (°C)		50	53	53	53
融点 (°C)		156	157	158	153
引張破断歪 (%)		10	6	11	200
引張破断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		390	490	420	350
引張初期弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )		13000	22000	19000	6200

【0161】

【表3】



項 目		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
L-LD (重量%)		68	68	68	68
D-LD (重量%)		2	2	2	2
ポリ エ ー テ ル エ ス テ ル	組成	SeA/EG/PPG	SeA/PG/PPG	SeA/EG/PEG	SeA/EG/PEG
	組成比(モル%)	100/30/70	100/75/35	100/30/70	100/30/70
	ポリエーテルジオールのMw	3000	3000	2000	2000
	量(重量%)	30	30	30	30
	Mw $\times 10^{-3}$	32	35	33	58
Mw $\times 10^{-3}$		88	120	88	130
ガラス転移点(℃)		50	53	50	50
融点(℃)		156	152	156	152
引張破断歪(%)		10	15	120	94
引張破断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		360	330	200	210
引張初期弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )		18000	12000	7100	6800

【0162】

【表4】

項 目		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
L-LD (重量%)		68	68	68	68
D-LD (重量%)		2	2	2	2
ポリ エ ー テ ル ポ リ エ ス テ ル	組成	AA/EG/PPG	SA/EG/PPG	AA/EG/PPG /PMDA	AA/EG/PPG /PMDA
	組成比(モル%)	100/75/35	100/75/35	100/75/35	100/75/35
	ポリエーテルポールの Mw	3000	3000	3000	3000
	量 (重量%)	30	30	30	30
	Mw $\times 10^{-3}$	40	39	90	40
Mw $\times 10^{-3}$		110	120	130	110
ガラス転移点 (°C)		50	50	53	50
融点 (°C)		152	152	150	152
引張破断歪 (%)		27	29	43	31
引張破断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		280	270	220	330
引張初期弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )		10000	10000	9100	10000

【0163】

【表5】

項 目		実施例13	実施例14
L-LD (重量%)		68	68
D-LD (重量%)		2	2
ポリ エ ー ル ポ リ エ ス テ ル	組成	SeA/EG/EbP	SeA/EG/EbP/tEbP
	組成比(モル%)	100/75/35	100/47/46/7
	ポリエーテルポリアールのMw	4025	EbP : 4025 tEbP : 3000
	量(重量%)	30	30
	Mw $\times 10^{-3}$	44	59
Mw $\times 10^{-3}$		83	130
ガラス転移点(℃)		50	51
融点(℃)		152	152
引張破断歪(%)		32	40
引張破断強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		310	290
引張初期弾性率(kgf/cm <sup>2</sup> )		10000	10000

【0164】

【表6】

項 目		比較例1	比較例2
原	L-LD (wt%)	100	70
	D-LD (wt%)	0	0
料	ポリエステル	—	トーン
	(wt%)	—	30
	Mw $\times 10^{-3}$	—	—
Mw $\times 10^{-3}$		273	223
ガラス転移点(℃)		57	47
融点(℃)		158	149
引張破断歪(%)		3	30
引張破断強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		500	250
引張初期弾性率(kgf/cm <sup>2</sup> )		16000	13000

【0165】

【発明の効果】本発明は、十分な高分子量、耐熱性、熱安定性を有し、用途に応じた剛性、柔軟性、透明性を有する生分解性の乳酸系ポリエーテルポリエステル

30 製造方法を提供できる。